

PCT/JP 03/08334

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

30.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 7月 1日

REC'D 15 AUG 2003

出願番号
Application Number: 特願2002-191587
[ST. 10/C]: [JP 2002-191587]

WIPO PCT

出願人
Applicant(s): 科学技術振興事業団

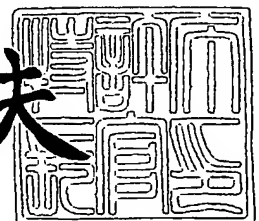
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 7月31日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P014P14

【提出日】 平成14年 7月 1日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 3/12
C25D 5/10
C25D 3/56
C23C 10/44
C23C 10/48

【発明者】

【住所又は居所】 北海道札幌市北区新琴似 1 条 9 - 7 - 8

【氏名】 成田 敏夫

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100108671

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048541

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属系抵抗発熱体とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも 2 層からなる皮膜を形成した部材であって、芯材側の内層は $\text{Re}-\text{Cr}$ 系の σ (シグマ) 相であり、表面側の最外層はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

【請求項 2】 白金族金属又は耐火金属に拡散した Re 及び Cr を含有する合金芯材の表面に少なくとも 1 層からなる皮膜を形成した部材であって、該皮膜はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

【請求項 3】 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、 $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金の皮膜、又は Re 皮膜と Cr 皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理して $\text{Re}-\text{Cr}$ 系の σ (シグマ) 相からなる内層を形成し、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする請求項 1 記載の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項 4】 $\text{Re}-\text{Cr}$ 系の σ (シグマ) 相からなる内層の上に Cr 皮膜及び Al 皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理による Cr -アルミナイド層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項 5】 $\text{Re}-\text{Cr}$ 系の σ (シグマ) 相からなる内層の上に Re 皮膜及び Al 皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理による Re -アルミナイド層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項 6】 $\text{Re}-\text{Cr}$ 系の σ (シグマ) 相からなる内層の上に Re 皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理による Re -シリサイド層を形成することを特徴とする請求項 3 記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項 7】 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次

いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理して素材にRe及びCrを拡散させて素材を素材金属-Re-Cr合金に変化させ、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする請求項2記載の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項8】 素材金属-Re-Cr合金の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする請求項7記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【請求項9】 素材金属-Re-Cr合金の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする請求項7記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、室温から2000℃以上に亘る広い温度領域をカバーし、かつ、各種雰囲気（酸化性、還元性、真空、腐食性雰囲気、等）において使用できる金属系抵抗発熱体とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】

金属系抵抗発熱体として広く使用されているNi-Cr合金は1100℃、Fe-Al-Cr合金は1250℃が耐熱限界温度である。白金又は白金合金は耐熱性と耐食性を有し、加工性にも優れることから、各種分析機器等の精密温度制御用の抵抗発熱素材として、1600℃までの温度域で使用されている。

【0003】

しかし、高温の酸化雰囲気では酸化消耗による減肉を生じ、また、炭素化合物を含む還元雰囲気における脆化、さらに、硫黄含有雰囲気（硫化水素、亜硫酸ガス、等）では硫化腐食される、などの欠点を有する。

【0004】

一方、耐熱性により優れたタングステン、タンタル等の抵抗発熱体があり、2000℃以上の温度域まで使用されるが、耐酸化性に乏しいため、高真空環境での使用に限定される。耐火金属は、皮膜に欠陥が生じると芯材の破局的な酸化が生じるので、苛酷な環境では使用することができない。酸化雰囲気中においても長時間使用可能にしたものとしてこれらの金属の表面にジルコニア被膜を形成したものがあつた（特開平5-299156号公報）。

【0005】

非金属系発熱体として、シリコンカーバイド発熱体は1650℃、珪化モリブデン発熱体は1750℃までの酸化性雰囲気で使用されている。しかし、両者とも脆性材料であり、加工が難しく、熱衝撃性に劣るという欠点を有する。また、炭素系発熱体は酸化消耗のため、酸化性雰囲気ではその使用が制限される。

【0006】

レニウム金属は、タングステンに次ぐ高い融点を有し、かつ、白金族金属及び耐火金属に比較して、2～4倍の電気抵抗を有する。この高融点と高電気抵抗は、特に、箔帯、極細線等の発熱体素材として望ましい特性であり、レニウム金属は、超高温で使用する抵抗発熱体の素材として有望である。しかし、レニウム金属は耐酸化性に劣り、さらに、脆性材料であり加工性に乏しい。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明は、レニウム合金皮膜を用いることにより白金族金属又は耐火金属を芯材とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体を提供するものである。すなわち、本発明は、下記のものからなる。

(1) 白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも2層からなる皮膜を形成した部材であつて、芯材側の内層はRe-Cr系の σ （シグマ）相であり、表面側の最外層はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

(2) 白金族金属又は耐火金属に拡散したRe及びCrを含有する合金芯材の表面に少なくとも1層からなる皮膜を形成した部材であつて、該皮膜はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金

属系抵抗発熱体。

(3) 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理してRe-Cr系の σ (シグマ) 相からなる内層を形成し、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする上記(1)の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

(4) Re-Cr系の σ (シグマ) 相からなる内層の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

(5) Re-Cr系の σ (シグマ) 相からなる内層の上にRe皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるRe-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

(6) Re-Cr系の σ (シグマ) 相からなる内層の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

(7) 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理して素材にRe及びCrを拡散させて素材を素材金属-Re-Cr合金に変化させ、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする上記(2)の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

(8) 素材金属-Re-Cr合金の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(7)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

(9) 素材金属-Re-Cr合金の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする上記(7)

)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明の抵抗発熱体の素材は白金族金属 (Pt, Ir, Rh, Ru) 又は耐火金属 (W, Ta, Mo, Nb) である。本発明の抵抗発熱体としての効果を阻害しない限りこれらの金属に少量の合金成分が含有されていてもよい。

【0009】

まず、白金族金属又は耐火金属からなる素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理してRe-Cr系の σ (シグマ) 相からなる層を形成する。

【0010】

Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜の被着は、Re-Cr合金の電気めっきやReめっきとCrめっきの複層電気めっきが好ましい。Re-Cr合金の電気めっきは、例えば、次の方法で実施できる。

耐熱ガラス製電解槽1 (内容積1l(リットル)) を用意し、下記の組成の電解浴を容易する。電解浴の組成; AlCl_3 :63mol%, NaCl :20mol%, KCl :17mol%

次いで、電解槽1の電解浴中に、0.1~5重量%の ReCl_4 、0.1~5重量%の CrCl_3 を添加し、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、種々の電解電位でめっきを行う。

【0011】

Re-Cr合金皮膜のCr組成の範囲は、Re-Cr系の σ 相 (40~60原子%Cr) の範囲であり、50原子%程度が望ましい。以下の実施例では、レニウム合金の皮膜は電気めっき法を用いて作製している。しかし、CVD、PVD、スパッタリング、などの方法もまた使用できるものであり、電気めっき法に限定するわけではない。

【0012】

Reの電気めっきは、例えば、上記の電解槽1の電解浴に0.1~5重量%の ReCl_4 を添加し、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、種々の電解電位で行う。Crめっきは、通常のサージェント浴によるめっき

でよい。

【0013】

続いて、めっきにより形成した皮膜を真空又は不活性ガス雰囲気中で、中間熱処理を行う。この熱処理方法としては、通電加熱法、通常の電気炉等、いずれの加熱方式でも良い。通電加熱法の場合は、電流は主として芯材を流れ、芯材が加熱される。この中間熱処理により、 $\text{Re}-\text{Cr}$ 系 σ （シグマ）相からなる層を芯材表面に形成するか、又は芯材と $\text{Re}-\text{Cr}$ めっき層を相互拡散させて芯材金属- $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金に変化させる。

【0014】

前者の $\text{Re}-\text{Cr}$ 系 σ （シグマ）相からなる層を形成する場合、例えば、通電加熱法で、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 1300°C まで昇温、 $1\sim 10$ 時間保持する。保持時間は2時間程度が望ましい。昇温中に、 $\text{Re}-\text{Cr}$ 皮膜が剥離・脱落しないことが肝心である。亀裂などはあってもよい。この中間熱処理により $\text{Re}-\text{Cr}$ 皮膜層のクラックなどの欠陥を修復すると同時に、 $\text{Re}-\text{Cr}$ 系 σ （シグマ）相からなる連続的な層が形成される。

【0015】

後者の芯材金属- $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金に変化させる場合、芯材/ $\text{Re}(\text{Cr})$ 界面から相互拡散が進行し、芯材は芯材金属- $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金に変化する。そのためには、加熱温度は芯材金属の融点直下まで昇温することが望ましい。

【0016】

次に、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施す。 Al 又は Si の拡散処理にはバックセメンテーション法を用いることができる。しかし、熔融金属 Al 又は Si への浸漬などの方法もあり、これらのいずれの方法でも良い。熔融塩浴からの $\text{Al}-\text{Cr}$ の合金めっきによりアルミニウムの拡散浸透処理を行っても良い。

【0017】

$\text{Re}-\text{Cr}$ 系 σ （シグマ）相からなる層の上に、 Cr 皮膜と Al 皮膜を被着させ、次いで、高温で熱処理を行って Cr -アルミナイドを形成してもよい。熱処理の温度は $800\sim 1300^\circ\text{C}$ で、 1000°C 程度が望ましい温度である。この場

合、Cr 皮膜の厚さは約 5 ~ 30 μm で、10 μm 程度が望ましい。Cr 量が少
ないとき、連続的な Cr (Al) 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で
亀裂、剥離を形成するため好ましくない。Cr は主として Re との合金を形成す
る。Re と Re 合金に、Al は殆ど固溶しない。熱処理時に Al の一部は蒸気と
して系外に逃げる。

【0018】

また、Re-Cr 系 σ (シグマ) 相からなる層の上に、Re 皮膜と Al 皮膜を被
着させ、次いで、高温で熱処理を行って Re-アルミナイドを形成してもよい。熱
処理の温度は約 800 ~ 1300 $^{\circ}\text{C}$ で、1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度が望ましい温度である。
この場合、Re 皮膜の厚さは約 5 ~ 30 μm で、Re 量が少ないとき、連続的な
Re-Al 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で亀裂、剥離を形成する
ため好ましくない。

【0019】

Re-Cr 系の σ (シグマ) 相からなる層の上に Re 皮膜を被着させ、次いで
、シリコンの拡散浸透処理による Re-シリサイド層を形成してもよい。この場
合、Re 皮膜の厚さは約 5 ~ 30 μm で、Re 量が少ないとき、連続的な Re-
Si 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で亀裂、剥離を形成するため好
ましくない。

【0020】

【実施例】

実施例 1

芯材: Pt / 皮膜内層: Re (Cr-Pt) / 皮膜外層: Re-Cr-アルミ
ナイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。

Pt 線材 (ϕ 100 μm) を用意し、先ず、目的の形状に成形した。この Pt
線材を陰極として、対極として白金電極を使用し、前記の電解槽 1 の電解浴 (Al
Cl₃:63mol%, NaCl:20mol%, KCl:17mol%) 中に、0.4 重量%の ReCl₄ と 0
.4 重量%の CrCl₃ を添加し、電解浴を 0.3m/s で攪拌しながら電解浴温
度 160 $^{\circ}\text{C}$ で Cr の組成が 50 原子%の Re-Cr 合金皮膜を厚さ 10 μm 電気
めっきした。試料極の電位は Al 参照電極の電位に対して $\pm 0.0\text{V}$ であった。

【0021】

Re-Cr 合金皮膜をめっきしたPt線材を不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 1300°C まで昇温し、2時間保持し中間熱処理した。続いて、通常のサージェントCrめっき浴から電気めっきにより、Cr皮膜を $10\mu\text{m}$ 形成した。

【0022】

続いて、Re-Cr 合金皮膜とCr皮膜を形成したPt線材を陰極として、純度99.9原子%のAl金属を陽極とし、前記の電解槽1の電解浴 ($\text{AlCl}_3:63\text{mol}\%$, $\text{NaCl}:20\text{mol}\%$, $\text{KCl}:17\text{mol}\%$) を用い、電解浴温度 160°C で、Al皮膜を厚さ $5\mu\text{m}$ 電気めっきした。試料極の電位はAl参照電極の電位に対して -0.10V であった。

【0023】

図1-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Pt芯材Iの周囲に、少なくとも3層構造の皮膜が形成された。すなわち、芯材I側の内層にはRe-Cr系の σ (シグマ)相II、外層はCr皮膜III、最外層はAl皮膜VIとなっている。その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温、 600°C に4時間保持した後、さらに、 1300°C に加熱、1時間保持した。

【0024】

図1-(2)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、芯材IはPtであり、皮膜の内層はRe-Cr系の σ (シグマ)相IIである。皮膜外層のCr皮膜IIIと最外層のAl皮膜IVは反応して、75原子%Alを含むCr-アルミナイド相Vの皮膜外層になっていた。

【0025】

酸化試験

上記の皮膜を形成したPt線材を、大気中、 1300°C で最長1000時間の酸化試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないPt線材についても同様の試験を行った。その結果を表1に示す。

【0026】

【表 1】

時間(hr)	腐食量 (mg/cm ²)	
	Pt-Re 材	Pt 材
100	1.0	— 0.4
250	1.7	— 1.0
500	2.1	— 2.0
1000	3.5	— 3.9

負の値は質量減少を示す。

【0027】

酸化試験したPt/Re(Cr)/Al-Cr線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度をEPMA装置で測定した。図1-(3)に、試験後のPt線材断面の構造を模式的に示すとおり示す。断面構造は、図1-(2)のそれと類似しており、高温で保持後も変化は少ないことが分かる。しかし、図1-(2)と比較すると、皮膜外層のCr-アルミナイド相VはCr₅Al₈相VIになっていた。

【0028】

以上の結果から、実施例1のPt/Re(Cr)/Al-Cr線材では、酸化は放物線則に従っており、保護的Al₂O₃スケールVIIによって保護されていることが分かる。一方、表1に示すように、皮膜を有しないPt線材は酸化消耗により直線的に質量が減少している。すなわち、Pt線材はやせ細っていることが分かる。

【0029】

実施例2

芯材：Pt/皮膜内層：Re(Cr-Pt)/皮膜外層：Re-アルミナイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。Pt線材に実施例1と同じ条件で、Re-Cr合金皮膜を電気めっきし、中間熱処理した。続いて、前記電解槽1の電解浴中に、0.4重量%のReCl₄を添加した。電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、試料極の電位はAl参照電極の電位に対して±0.0Vの条件下で、Reを10μm電気めっきし

た。

【0030】

続いて、前記の電解槽1の電解浴中に、Re-Cr合金皮膜とRe皮膜を形成したPt線材を陰極として、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、Al被膜を厚さ15μm電気めっきした。試料極の電位はAl参照電極の電位に対して-0.1Vであった。

【0031】

図2-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Pt芯材Iの周囲に、少なくとも3層構造の皮膜が形成された。すなわち、芯材I側の内層にはRe-Cr系のσ(シグマ)相II、外層にはRe皮膜III、最外層はAl皮膜IVとなっている。

【0032】

その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により10℃/分の速度で昇温、600℃に4時間保持した後、さらに、1300℃に加熱、1時間保持した。図2-(2)に、得られたPt線材断面の構造を模式的に示すとおり、芯材IはPtであり、皮膜の内層はRe-Cr系のσ(シグマ)相IIである。皮膜外層のRe皮膜IIIと最外層のAl皮膜IVが反応して、75原子%Alを含むRe-アルミナイド相Vの皮膜外層になっていた。

【0033】

硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したPt線材を、2vol%の硫化水素-水素混合ガス中、1000℃で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないPt線材についても同様の試験を行った。その結果を表2に示す。

【0034】

【表 2】

時間(hr)	腐食量 (mg/cm ²)	
	Pt-Re 材	Pt 材
10	1.0	1.4
25	1.7	2.3
50	2.1	7.0
100	3.5	12.0

【0035】

硫化腐食試験した Pt/Re (Cr)/Re-Al 線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度を EPMA 装置で測定した。図 2-(3) に、試験後の線材断面の構造を模式的に示す。また、図 2-(4) に比較例として皮膜を有しない Pt 線材の試験後の線材断面の構造を模式的に示す。図に示すとおり、皮膜を有しない Pt 線材は、割れた PtS₂スケールVIIIを形成して、表 2 に示すように、直線則に従って腐食が進行しているのに対して、実施例 2 の Pt 線材は放物線則に従い、Al₂S₃の保護的スケールVIIが形成している。

【0036】

図 2-(3) より、断面構造は図 2-(2) のそれと類似しており、高温で保持後も変化は少ないことが分かる。しかし、図 2-(2) と比較すると、皮膜外層の Re-アルミナイド相Vは Re₅Al₈相VIになっていた。

【0037】

以上の結果から、実施例 2 の Pt/Re (Cr)/Re-Al 線材では、硫化は放物線則に従っており、保護的 Al₂S₃スケールによって保護されていることが分かる。

【0038】

実施例 3

芯材: Pt/皮膜内層: Re (Cr-Pt)/皮膜外層: Re-シリサイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。Pt 線材に実施例 1 と同じ条件で、Re-Cr 合金皮膜を電気めっきし、中間熱処理した。続いて、実施例 2 と同じ条件で Re 皮膜を形成した。

【0039】

続いて、Re-Cr合金皮膜とRe皮膜を形成したPt線材を不活性ガス雰囲気中で、Si粉末の中にPt線材の必要な部分を埋没させ、通電加熱し、1300℃に昇温、2時間保持した。図3-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Pt芯材Iの周囲に、少なくとも2層構造の皮膜が形成した。すなわち、芯材側の内層はRe-Cr系の σ (シグマ)相II、外層はReSi_{1.8}相Vとなっていた。

【0040】

硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したPt線材を、2vol%の硫化水素-水素混合ガス中、1000℃で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないPt線材についても同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

【0041】

【表3】

時間(hr)	腐食量 (mg/cm ²)	
	Pt-Re 材	Pt 材
10	0.2	1.4
25	0.5	2.3
50	1.0	7.0
100	1.5	12.0

【0042】

硫化腐食試験したPt/Re(Cr)/Re-Si線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度をEPMA装置で測定した。図3-(2)に、試験後の線材断面の構造を模式的に示すように、実施例3のPt線材の硫化腐食量は極端に少なく、SiS₂(少量のSiO₂を含む)スケールVIIの下合金表面には薄い高濃度のRe層が形成していた。この層が、優れた耐硫化性に寄与していると考えられる。

【0043】

実施例4

芯材: (Re-Cr-Pt) / 皮膜内層: Re(Cr-Pt) / 皮膜外層: Cr-アルミナイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。Pt線材に実施例1と同じ条件で、Re-Cr合金皮膜を電気めっきした。ただし、厚さは $50\mu\text{m}$ とした。図4-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、Pt芯材Iの周囲に、Re-Cr合金皮膜II皮膜が形成されている。

【0044】

続いて、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 1600°C まで昇温し、2時間保持して中間熱処理した。図4-(2)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、Pt芯材IはPtを固溶したRe-Cr-Ptの σ 相I' (Re-41原子%Cr-18原子%Pt)に変化した。

【0045】

続いて、通常のサージェントCrめっき浴から電気めっきにより、厚さ $10\mu\text{m}$ のCr皮膜を形成した。続いて、前記の電解槽1の電解浴中に、CrめっきしたPt線材を陰極として、電解浴を 0.3m/s で攪拌しながら、電解浴温度 160°C で、試料極の電位はAl参照電極の電位に対して -0.1V の条件下で、Alを $5\mu\text{m}$ 電気めっきした。図4-(3)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Re-Cr-Ptの σ 相I'の周囲に、Cr皮膜IIIとAl皮膜が形成されている。

【0046】

その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温、 600°C に4時間保持した後、さらに、 1300°C に加熱、1時間保持した。図4-(4)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、芯材Iの周辺にCr-アルミナイド相Vからなる皮膜が形成していた。芯材Iの組成は図4-(3)と同じであるが、皮膜は主としてCr(Al)相からなる。

【0047】

酸化試験

上記の線材を、大気中、 1500°C で最長400時間の酸化試験を行った。その結果を表4に示す。

【0048】

【表4】

時間 (h r)	腐食量 (mg/cm ²)
	Pt-Re 材
100	1.5
200	2.5
400	3.3

【0049】

酸化試験した線材の断面組織を観察した結果、図4-(4)と類似の組織を有するが、皮膜のCr (Al)の組成は、47原子% Alから35原子% Alに低下した。

【0050】

以上の結果から、実施例4の (Re-Cr-Pt) / Cr (Al) 線材では、酸化はほぼ放物線則に従っており、保護的Al₂O₃スケールによって保護されていることが分かる。

【0051】

実施例5

芯材: (Re-Cr-Ta) / 皮膜内層: Re (Cr-Ta) / 皮膜外層: Re-シリサイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。Pt線材に代えてTa線材を用い、実施例4と同じ条件でRe-Cr合金皮膜を電気めっきした。図5-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、Pt芯材Iの周囲に、Re-Cr合金皮膜II皮膜が形成されている。示す。

【0052】

次に、実施例4と同じ条件で中間熱処理した。図5-(2)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、Ta芯材はTaを固溶したRe-Cr-Taの σ 相I'に変化した。続いて、上記のTa線材を不活性ガス雰囲気中で、Si粉末中に埋没させて、通電加熱し、1500℃に昇温、2時間保持した。図5-(3)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、芯材IはTaを固溶した

Re-Cr-Taの σ 相I'であり、皮膜は70原子%以上のSiを含むRe-シリサイド相V (ReSi_{1.8}+Si)であった。

【0053】

硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したTa線材を、2vol%の硫化水素-水素混合ガス中、1000℃で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないTa線材についても同様の試験を行った。その結果を表5に示す。

【0054】

【表5】

時間(hr)	腐食量 (mg/cm ²)	
	Ta/Re(Cr)/Si 材	Ta 材
10	0.1	0.4
25	0.4	1.3
50	1.0	4.0
100	1.4	10.0

【0055】

硫化試験したRe(Cr-Ta)/Re-Si線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度をEPMA装置で測定した。図5-(4)に、試験後の線材断面の構造を模式的に示すように、実施例5のTa線材の硫化腐食量は極端に少なく、SiS₂(少量のSiO₂を含む)スケールVIIの下合金表面にはRe-Cr相II'と高い濃度のRe層が薄く形成していた。この層が、優れた耐硫化性に寄与していると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面((1, 2)と酸化試験後における線材断面(3))を示す模式図である。

【図2】

実施例2の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面(1, 2)と硫化試験後における線材断面(3は実施例、4は比較例)を示す模式図である。

【図 3】

実施例 3 の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面（（1， 2））を示す模式図である。

【図 4】

実施例 4 の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面（1 ～ 4）を示す模式図である。

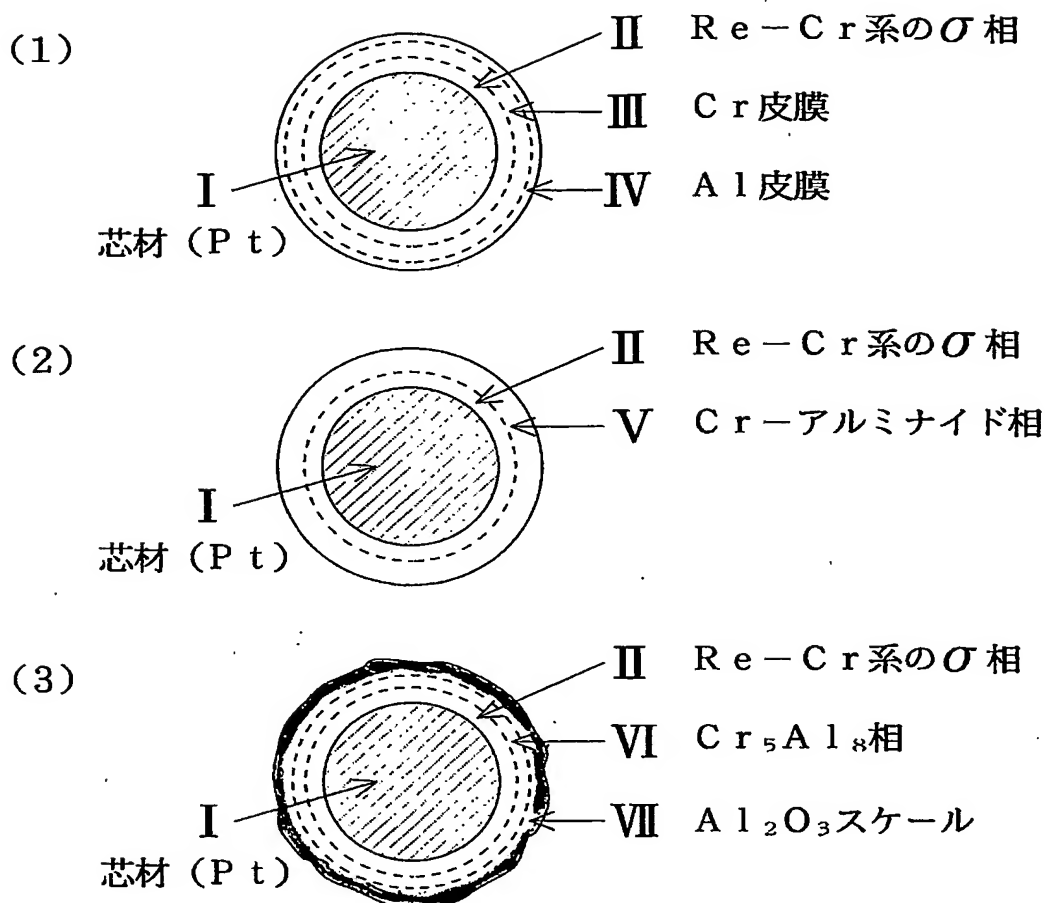
【図 5】

実施例 5 の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面（1 ～ 3）と硫化試験後における線材断面（4）を示す模式図である。

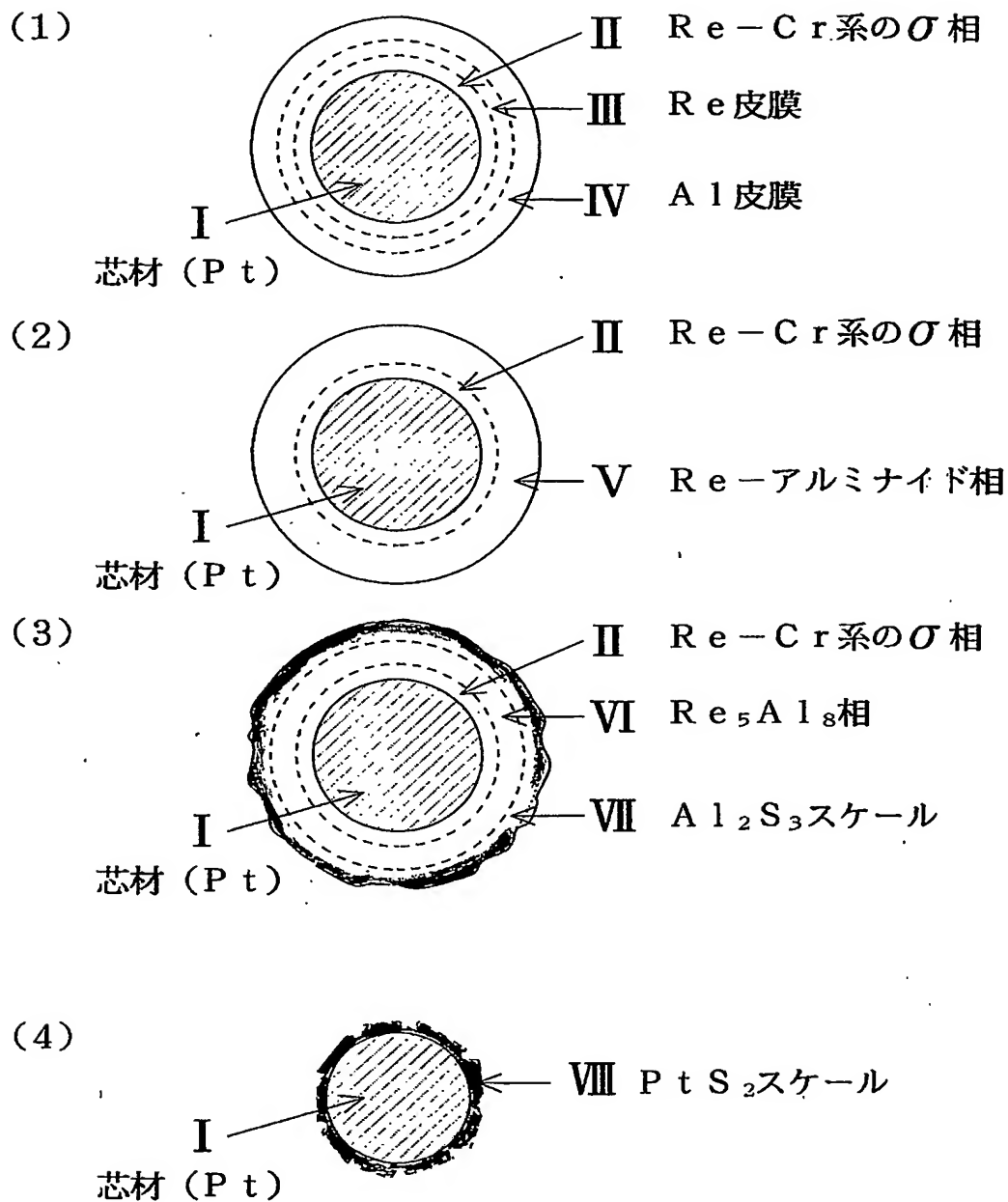
【書類名】

図面

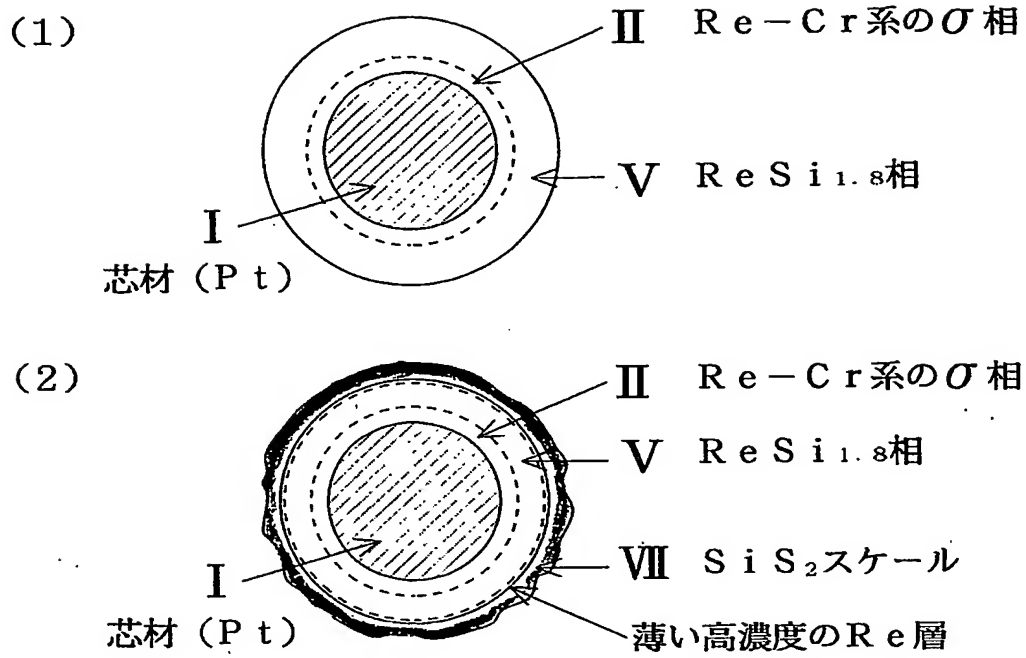
【図 1】



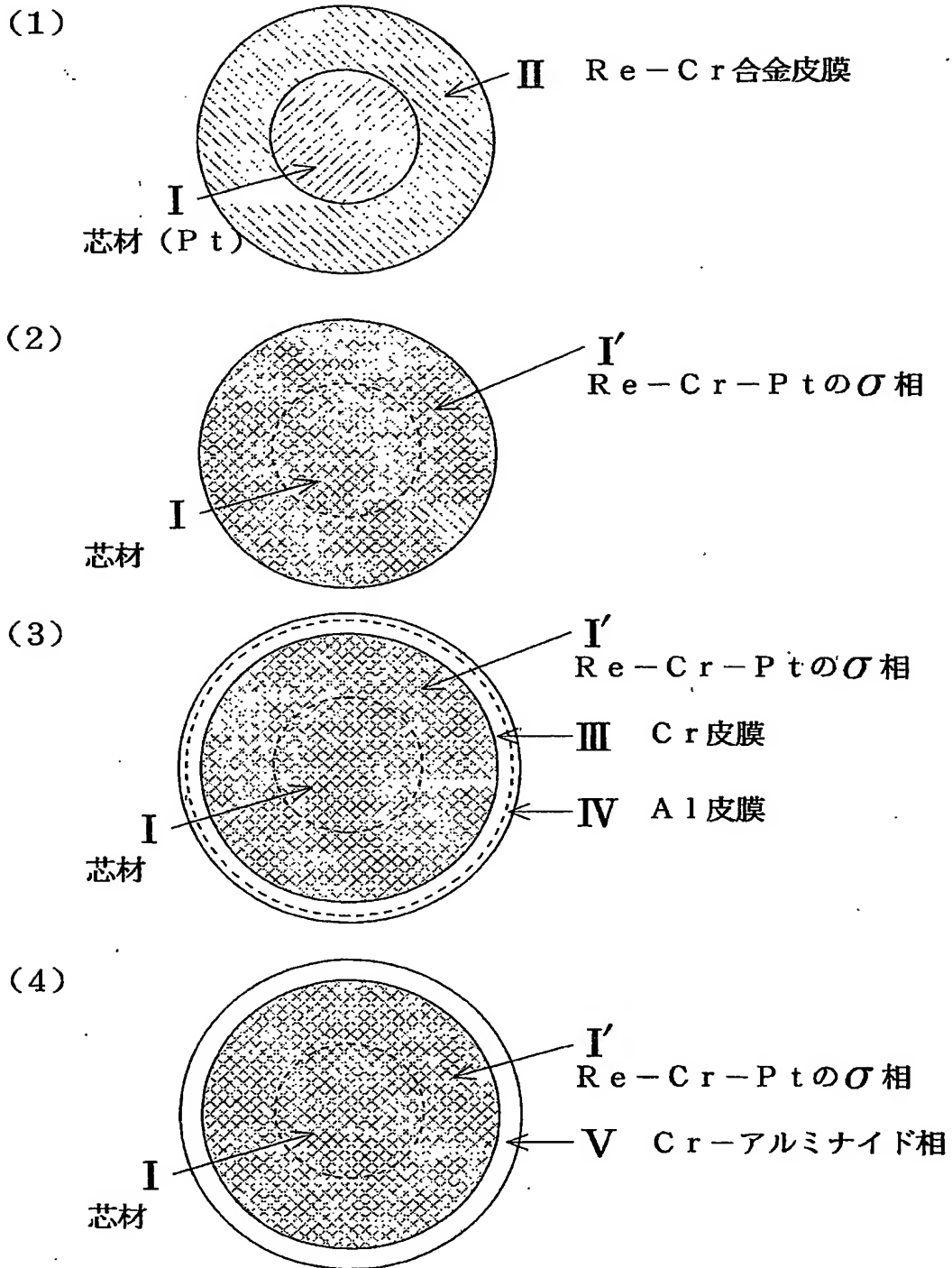
【図 2】



【図 3】

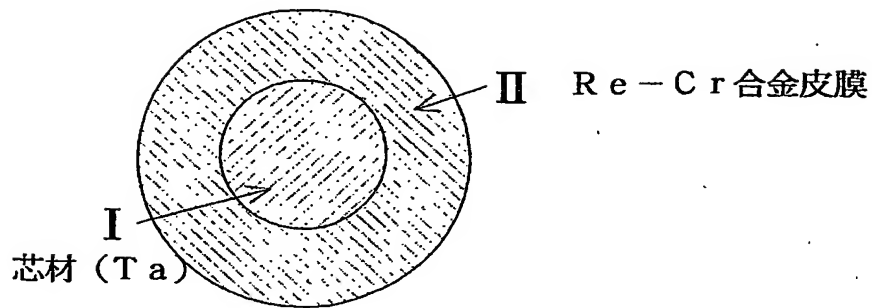


【図4】

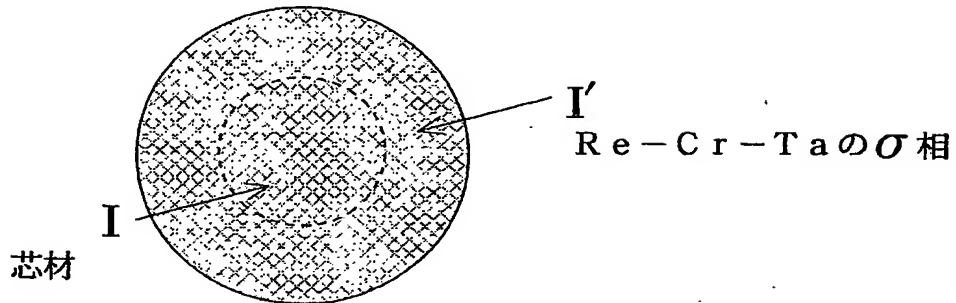


【図 5】

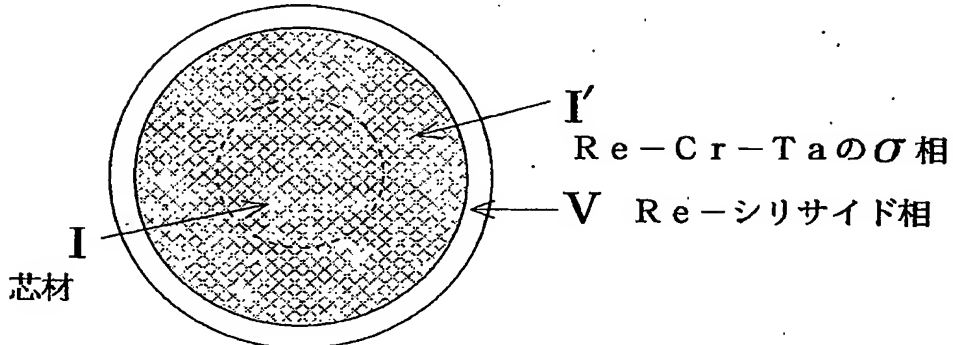
(1)



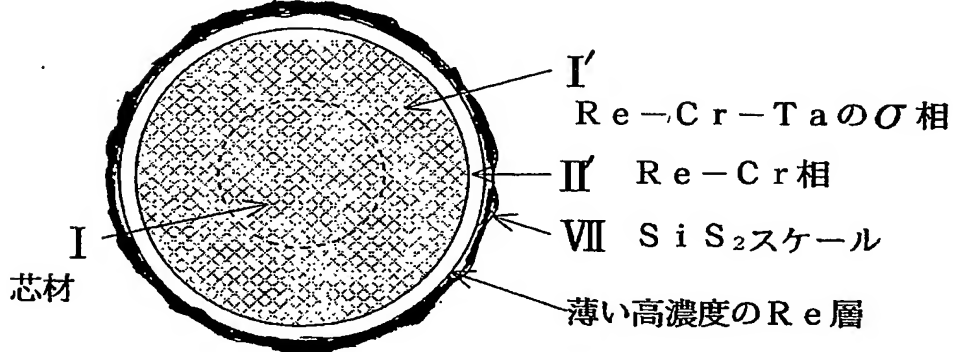
(2)



(3)



(4)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 室温から2000℃以上に亘る広い温度領域をカバーし、かつ、各種雰囲気（酸化性、還元性、真空、腐食性雰囲気、等）において使用できる金属系抵抗発熱体とその製造方法の提供。

【構成】 白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも2層からなる皮膜を形成した部材であって、芯材側の内層はRe-Cr系の σ （シグマ）相であり、表面側の最外層はアルミナイド層又はシリサイド層である金属系抵抗発熱体。または、白金族金属又は耐火金属に拡散したRe及びCrを含有する合金芯材の表面に少なくとも1層からなる皮膜を形成した部材であって、該皮膜はアルミナイド層又はシリサイド層である金属系抵抗発熱体。

【選択図】 図1

特願 2002-191587

出願人履歴情報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.